



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 081 183
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82111045.9

(51) Int. Cl.³: C 23 C 3/00

(22) Anmeldetag: 30.11.82

(30) Priorität: 07.12.81 DE 3148330

(72) Erfinder: Raber, Johannes, Dr.
Wilhelm-Raabe-Gasse 17
A-8010 Graz(AT)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.83 Patentblatt 83/24

(72) Erfinder: Ott, Walter, Dr.
Zinzendorfgasse 23
A-8010 Graz(AT)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: von Schnering, Hans-Georg, Prof., Dr.
Theodor-Storm-Weg 7
D-7031 Aidlingen(DE)

(71) Anmelder: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V.
Bunsenstrasse 10
D-3400 Göttingen(DE)

(72) Erfinder: Peters, Karl, Dr.
Hauffstrasse 25
D-7250 Leonberg 6(DE)

(72) Erfinder: Quast, Helmut, Prof., Dr.
Am Hubland
D-8700 Würzburg(DE)

(74) Vertreter: Weickmann, Heinrich, Dipl.-Ing. et al.
Patentanwälte Dipl.-Ing. H. Weickmann Dipl.-Phys. Dr. K.
Fincke Dipl.-Ing. F.A. Weickmann Dipl.-Chem. B. Huber
Dr.-Ing. H. Liska Möhistrasse 22
D-8000 München 86(DE)

(54) Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf Oberflächen von unedlen Metallen.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf Oberflächen von unedleren Metallen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Beschichtungsbad verwendet, das einen Edelmetallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhalten wird. Das Verfahren erlaubt eine sehr einfache und rasche Abscheidung von guthaltenden Edelmetallschichten mit Schichtstärken von etwa 0,01 bis 4 µm. Die cyanidfreien Beschichtungsbäder ermöglichen eine einfache Handhabung und problemlose Abfallbeseitigung.

EP 0 081 183 A1

B e s c h r e i b u n g

1 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Ab-
5 scheidung von Edelmetallschichten auf Oberflächen von un-
edlen Metallen.

Mit Edelmetallschichten überzogene Metallgegenstände spie-
len in zahlreichen Gebieten der Technik, wie z. B. in der
10 Elektrotechnik, in der Elektronik, beim Bau medizinischer
Geräte, in der Restaurationstechnik, im Korrosionsschutz,
in der Schmuckindustrie, Veredelungstechnik, Raumfahrt,
in der Mechanik, aber auch im Unterricht in zunehmendem
Maße eine Rolle.

15 Die bekannten Verfahren zur stromlosen Abscheidung von
Edelmetallschichten auf Oberflächen von unedlen Metallen
besitzen verschiedene Nachteile, die ihre Verwendung zum
Teil erheblich einschränken. Das Arbeiten mit bekannten
20 kommerziell erhältlichen Beschichtungsbädern erfordert re-
lativ lange Verweilzeiten der Werkstücke in den Beschich-
tungsbädern, und es werden Überzüge erhalten, deren
Schichtdicken zum Teil den gestellten Anforderungen nicht
genügen. Ein weiterer großer Nachteil der bekannten Be-
25 schichtungsbäder ist ihre Giftigkeit aufgrund ihres Cyanid-
gehalts, wodurch sich insbesondere Probleme bei der Hand-
habung und Abfallbeseitigung ergeben.

Aufgabe der Erfindung ist deshalb die Bereitstellung ei-
30 nes Verfahrens zur stromlosen Abscheidung von Edelmetall-
schichten, das die aufgezeigten Nachteile vermeidet und
das die Herstellung gut haftender Schichten mit ausreichen-
den Schichtstärken ermöglicht. Diese Aufgabe wird mit der
vorliegenden Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf entsprechend unedleren Metallen durch Inkontaktbringen des zu beschichtenden Gegenstands mit einem Beschichtungsbad, das dadurch 5 gekennzeichnet ist, daß man ein Beschichtungsbad verwendet, das einen Edelmetallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhalten wird.

10

Für die Herstellung des Beschichtungsbads geeignete einwertige Edelmetallhalogenide sind vorzugsweise Edelmetallbromide, Edelmetalljodide und Edelmetallchloride.

Einwertige Edelmetallhalogenide sind solche von Kupfer und 15 in erster Linie von Silber und Gold.

Als zur Komplexbildung mit dem abzuscheidenden Metall befähigte Basen sind prinzipiell alle Verbindungen geeignet, die durch die zur Herstellung des Beschichtungsbads verwendete Halogenwasserstoffsäure protoniert werden können. 20 Im Hinblick auf die Stabilität der Komplexe und die Qualität der Beschichtung werden dabei vorzugsweise solche Basen eingesetzt, die unter den angewandten Reaktionsbedingungen leicht protoniert werden.

25

Im allgemeinen sind für die Komplexbildung besonders gut geeignet basische stickstoffhaltige Verbindungen, wie insbesondere Ammoniak und Amine, wie z. B. Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Hydroxylamin-hydrochlorid, Hydrazin-dihydrochlorid, Methylammoniumchlorid, Benzylammoniumchlorid, Benzylammoniumbromid, 2-Aminopropan-hydrochlorid, Cyclohexylammoniumchlorid, 1-Amino-4-methyl-bicyclo[2.2.2]octan-hydrochlorid, 1-Aminoadamantan-hydrochlorid, Glycinmethyl-esterhydrochlorid oder Glycinäthylesterhydrochlorid; Carbonsäureamide, wie z. B. Formamid, N-Methylformamid, N-Iso-

propylformamid, N-Cyclohexylformamid, N-(2,4-Dimethyl-pentyl-3)-formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diäthylformamid, N-Methylacetamid, N-Äthylacetamid, N,N-Diäthylacetamid oder Propionamid; Harnstoffderivate, wie z. B. N,N'-Dimethyl-harnstoff oder N,N-Dimethylharnstoff; basische Stickstoff-heterocyclen, wie z. B. Morpholin, N-Methylmorpholin, N-Methyl-2-pyrrolidinon, N-Formyl-pyrrolidin, 1-Aza-bicyclo-[2.2.2]octan-hydrochlorid, Pyridin oder Chinolin; und basische Phosphorverbindungen, wie z. B. Hexamethyl-phosphor-säure-triamid.

In bestimmten Fällen ist auch der Einsatz von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, Chlorbenzol oder Cyclohexan; von Alkoholen, wie z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, 2-Propanol, 2-Methylpropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Glycerin, Cyclohexanol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Diäthylenglykolmonomethyläther oder Triäthylenglykoldimethyläther; von Äthern, wie z. B. Diisoamyläther, Diäthylenglykoldiäthyläther, Triäthylenglykoldimethyläther, Tetraäthylenglykoldimethyläther oder Dioxan; von Ketonen, wie z. B. Aceton, Acetylaceton, Methyl-isopropylketon, Diisopropylketon oder Cyclohexanon; von Carbonsäureestern, wie z. B. Essigsäure-methylester, Propionsäureäthylester, Acetessigester oder Phthalsäuredimethylester; von Carbonsäurenitrilen, wie z. B. Benzonitril, Benzylcyanid, Propionitril, Iso-butyronitril oder Acetonitril; oder auch von Schwefelverbindungen, wie z. B. Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Thiosemicarbazid, Thiobenzamid oder N-Phenyl-thioharnstoff möglich. Diese Verbindungen ergeben insbesondere mit Überschuß von konzentrierte Jodwasserstoffsäure und Edelmetallhalogenid gute Edelmetallbeschichtungslösungen.

35 Als Halogenwasserstoffsäuren kommen insbesondere Chlorwas-

serstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff in Frage, wobei ihre Eignung im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht des Halogens zunimmt. Die Wahl der am besten geeigneten Säure hängt aber auch von den übrigen Komponenten, insbesondere vom pK_b -Wert der Base bzw. dem pK_s -Wert ihrer konjugierten Säure ab, aber auch von den übrigen Reaktionsbedingungen.

Als Substrat für die abzuscheidenden Edelmetalle können im allgemeinen alle Metalle verwendet werden, die unedler sind als das jeweilige abzuscheidende Metall. Im Hinblick auf die Eigenschaften der Überzüge (Haftung und Dicke der Schicht) besonders geeignete Substratmetalle für Kupfer sind z. B. Zink, Eisen und Blei; für Silber z. B. Zink, Eisen, Nickel, Zinn, Blei und Kupfer; und für Gold z. B. Nickel, Kupfer und Silber.

Die Umsetzung des Edelmetallhalogenids mit der Base und der Halogenwasserstoffsäure kann durch einfaches Zusammenmischen dieser Komponenten erfolgen. Die Reaktion kann ohne oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden, wobei als Lösungsmittel auch ein Überschuß an Base dienen kann.

Das Molverhältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoffsäure wird so gewählt, daß die gesamte Menge an Edelmetallhalogenid bei der Reaktion gelöst wird. Zweckmäßig liegt es im Bereich von 1 bis 40/1/1, wobei aber der Molverhältnis der Base und der Halogenwasserstoffsäure auch wesentlich höher, beispielsweise doppelt so hoch, sein kann. Das günstigste Molverhältnis richtet sich dabei insbesondere nach der Art der Durchführung der Umsetzung.

Geeignete Lösungsmittel sind gegenüber der Komplexbildungsreaktion inerte, insbesondere aprotische organische Lösungs-

mittel, wie z. B. Tetrachlorkohlen-
stoff und insbesondere Aceton. Die Lösungsmittel müssen
dabei schwächer basisch sein als die eingesetzte Base.
Unter diesen Voraussetzungen kann auch eine Base, wie z.B.
5 Dimethylformamid, als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Umsetzung wird bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen
durchgeführt. In letzterem Fall resultieren jedoch beson-
ders bei hydrolyseempfindlichen Basen basische Spaltpro-
dukte, die wieder ihrerseits mit Halogenwasserstoffsäure
10 Hydrochloride ergeben und mit dem Edelmetallhalogenid kom-
plexieren. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn Formamide in
der Hitze mit Halogenwasserstoffsäure und Edelmetallhalo-
genid zur Reaktion gebracht werden. Es tritt Spaltung in
15 Ameisensäure und Amin ein, letzteres reagiert dann so-
gleich zum Hydrochlorid, welches letztlich das eigentlich
komplexierende Agens darstellt. Es kann auch vorteilhaft
sein, die Umsetzung und die daran anschließende Metallab-
scheidung unter einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter
20 Stickstoff, durchzuführen.

Das Edelmetallhalogenid wird vorzugsweise in feinpulveri-
sierter Form zugegeben; die Halogenwasserstoffsäure kann
in flüssiger Form zugegeben oder gasförmig eingeleitet
25 werden.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise nach einer der drei
folgenden Verfahrensvarianten:

30 (a) Vorlegen der Base und Zugabe von Metallsalz und Säu-
re, vorzugsweise unter Rühren. Das Molverhältnis Ba-
se/Metallsalz/Säure beträgt dabei $\geq 30/1/1$. Wenn die
Base bei Raumtemperatur fest ist, wird zweckmäßiger-
weise in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie z. B. Ace-
35 ton, gearbeitet. Das Metallsalz wird dann in feinpul-
verisierter Form zugegeben. Anschließend wird die Ha-

logenwasserstoffsäure bei Raumtemperatur zugetropft, wobei das Metallsalz in Lösung geht und eine farblose bis gelbliche Lösung resultiert. Wenn das Metallsalz nicht vollständig in Lösung geht, kann noch nachgesäuert werden.

5 (b) Zugabe des Metallsalzes zu einer Mischung von Base und Säure unter Röhren. Geeignetes Molverhältnis wie unter (a).

10 (c) Ein Mol Hydrohalogenid der Base wird in einem aprotischen Lösungsmittel, das schwächer basisch ist als die eingesetzte Base, gelöst oder suspendiert. Dazu wird unter Röhren 1 Mol Metallsalz zugegeben, wobei entweder eine klare Lösung entsteht oder der Metallkomplex ausfällt.

15 15 Die z. B. nach einer der Verfahrensvarianten (a), (b) oder (c) erhaltene Reaktionslösung kann, gegebenenfalls nach Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel, direkt als Beschichtungsbad (Metallabscheidelösung) eingesetzt werden.

20 20 Es kann jedoch zweckmäßig sein, die erhaltenen Lösungen nach Verdünnen mit etwa 1/5 des Volumens eines geeigneten Lösungsmittels (als Lösungsmittel eignet sich dabei ein für die Umsetzung verwendbares aprotisches Lösungsmittel, wie z. B. Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff, oder deren Gemische) mit etwa der dreifachen Menge der zur Umsetzung benötigten Halogenwasserstoffsäure zu versetzen. Dadurch kann eine hohe Stabilität der Lösung, eine schnellere Abscheidung, stärkere und gleichmäßige Schichtdicken und eine bessere Ausnutzung des eingesetzten Metallsalzes erreicht werden.

25 35 Die Stabilität der erhaltenen Lösungen ist im allgemeinen sehr gut. Lösungen von Silberkomplexen können z. B. über mehrere Jahre fast unverändert aufbewahrt werden.

Für eine raumsparende Lagerung und für den Transport kann

es aber auch zweckmäßig sein, die Edelmetallkomplexe aus ihren Reaktionslösungen zu isolieren und erst kurz vor dem Gebrauch wieder aufzulösen. Die Edelmetallkomplexe können durch Verdünnen der Reaktionslösungen mit einem

5 die Komplexe schlecht lösenden Lösungsmittel, wie z. B. mit Aceton, isoliert werden. Aus diesen Komplexen kann dann das Beschichtungsbad bei Bedarf durch Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. in Dimethylformamid, erhalten werden. Die Auflösung geschieht dabei in

10 der Regel unter leichtem Erwärmen, z. B. bei 60°C. Zur Vermeidung einer Zersetzung des Komplexes und zur Erhaltung der Abscheidequalität und Stabilität soll dabei eine Überhitzung vermieden werden.

15 Die Wahl und Menge einer komplexbildenden Komponente (Base, Metall oder Halogenwasserstoffsäure) richtet sich insbesondere nach der Art der übrigen komplexbildenden Komponenten, nach der Art des abzuscheidenden Metalls, aber auch nach der Art des Metallsubstrats, auf das abgeschieden wird, sowie nach den angewandten Reaktionsbedingungen, wie z. B. der Art des Lösungsmittels. Es ist auch möglich, zwei oder mehrere Basen und/oder zwei oder mehrere Halogenwasserstoffsäuren zu verwenden. Ferner können auch Gold/Silber-Mischungen abgeschieden werden.

25

Die Auswahl, Kombination und das Mengenverhältnis der komplexbildenden Komponenten hängt weiterhin auch von der gewünschten Abscheidegeschwindigkeit (Reaktivität) und Selektivität des Beschichtungsbads ab. So wurde gefunden,

30 daß in der Regel eine abnehmende Säurestärke, ein abnehmender Ionendurchmesser des Halogenidions im Metallsalz, und eine abnehmende Basenstärke eine größere Reaktivität ergeben ("starke Abscheidelösung"). Auf der anderen Seite ergeben solche sehr reaktive "starke Abscheidelösungen"

35 (z. B. sehr schwach basisches Amin/Metallchlorid/Chlorwasserstoffsäure) auf sehr unedlen Metallen (wie z. B. auf Zink oder Zinn) schlechter haftende Überzüge als weniger reaktive "schwache Abscheidelösungen" (z. B. sehr

basisches Amin/Metalljodid/Jodwasserstoffsäure), mit denen eine sehr gute Haftung des Überzugs zu erreichen ist. Die Goldbeschichtung einer Zinkfolie mit einer Lösung aus Pyridin/Gold(I)jodid/Salzsäure haftet z. B. besser als mit einer Lösung aus N,N-Dimethylformamid/Gold(I)jodid/Salzsäure.

5

Die Abscheidung der Edelmetallschichten auf dem Substrat erfolgt nach den für die stromlose Abscheidung aus Beschichtungsbädern üblichen Methoden, insbesondere durch

10 Eintauchen der zu beschichtenden Gegenstände in das Abscheidebad. Die zu beschichtenden Gegenstände können dabei im allgemeinen jede beliebige Form besitzen, die insbesondere durch den späteren Verwendungszweck bestimmt wird.

15 Für eine einwandfreie, gut haftende Beschichtung ist es notwendig, die Oberfläche der zu beschichtenden Metalle zu reinigen, wobei vor allem auf Staub-, Fett-, Feuchtigkeits- und insbesondere auch Oxidfreiheit zu achten ist. Nach erfolgter Reinigung wird das zu beschichtende Werk-

20 stück in trockenem Zustand dann vorzugsweise in das Beschichtungsbad eingetaucht. Für eine gute und gleichmäßige Beschichtung ist es erforderlich, den Gegenstand ruhig (bewegungslos) in dem unbewegten Beschichtungsbad zu lassen.

25 Anstelle des Eintauchens des Werkstücks in das Beschichtungsbad kann das Inkontaktbringen auch durch Aufbringen (Aufstreichen, Bepinseln) der Beschichtungslösung (Beschichtungsbad) auf das Werkstück erfolgen. Bei dieser Be-

30 schichtungsmethode ist es zweckmäßig, möglichst konzentrierte Beschichtungsbäder zu verwenden. Dieser Vorgang kann beliebig oft bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke wiederholt werden. Dieses Verfahren wird insbesondere dann vorzuziehen sein, wenn nur Teile eines Gegenstands beschichtet werden sollen (dazu ist bei der Eintauchmethode eine teilweise Abdeckung mit einer später wieder leicht zu entfernenden Schicht erforderlich) oder wenn

35

ein Eintauchen nicht oder nur schwierig möglich ist, wie z. B. in der Restaurationstechnik.

Die Dauer der Kontaktzeit richtet sich vor allem nach der 5 Abscheidungsgeschwindigkeit und der gewünschten Schichtdicke. Der Abscheidevorgang kann jederzeit unterbrochen werden (z. B. durch Herausnehmen des Werkstücks aus der Lösung) und nach Begutachtung der Beschichtung durch abermaliges Inkontaktbringen weitergeführt werden. Dieser Vorgang kann bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke 10 beliebig oft wiederholt werden. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke werden Reste des Beschichtungsbades mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. mit Methanol, Äthanol oder Aceton, entfernt und das Werkstück 15 getrocknet, z. B. durch Abwischen mit einem Tuch.

Die Qualität der Beschichtung, insbesondere deren Haftfestigkeit, ist in hohem Maße von der Abscheidegeschwindigkeit abhängig. Eine zu rasche Abscheidung (zu hohe Reaktivität) ergibt in der Regel einen schlechter haftenden 20 "amorphen" Belag als mit einem Beschichtungsbad geringerer Reaktivität. Günstige Beschichtungszeiten liegen zwischen einer Minute und einer Stunde.

25 Die Abscheidegeschwindigkeit (Reaktivität) des Beschichtungsbads kann durch geeignete Auswahl und Kombination der komplexbildenden Komponenten eingestellt werden. Sie ist aber auch von der Konzentration des Edelmetallkomplexes im Beschichtungsbad und/oder der Säurekonzentration 30 abhängig. In der Regel erhöht sich mit steigender Konzentration an Edelmetallkomplex und Säure die Abscheidegeschwindigkeit. Aus sehr konzentrierten Lösungen kann die Abscheidung z. B. schon in wenigen Sekunden erfolgen.

35 Durch Variation der komplexbildenden Komponenten, insbeson-

dere von Base und Halogenwasserstoffsäure, ist es auch möglich, Beschichtungslösungen zu erhalten, mit denen selektiv nur bestimmte Metalle beschichtet werden. Die Selektivität steht auch in engem Zusammenhang mit der Reaktivität. So kann z. B. die Abscheidegeschwindigkeit für ein bestimmtes Metall durch Variation der Säuremenge reguliert werden. Eine Veränderung der Konzentration der Edelmetallkomplexe beeinflußt in der Regel nur die Abscheidegeschwindigkeit.

10

Die erreichbaren Schichtdicken sind in der Regel proportional zur Edelmetallkomplex-Konzentration des Beschichtungsbads und zur Kontaktzeit. Durch geeignete Wahl der Abscheidebedingungen werden im allgemeinen Schichtstärke von 0,01 bis 4 μm erhalten.

Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren der stromlosen Metallabscheidung mit einem galvanischen Abscheideverfahren unter Zuhilfenahme von Strom zu kombinieren, wobei die beiden Abscheideverfahren gleichzeitig oder hintereinander erfolgen können. Auf diese Weise lassen sich in der Regel noch stärkere Schichtdicken erzielen.

25 Zweckmäßig ist es, ein Beschichtungsbad immer nur für Substrate aus dem gleichen Metall zu verwenden. Die Abscheidung (Schichtdicke) kann durch Potentialmessung verfolgt werden. So wurde z. B. durch Potentialmessung an einem Kupferblech der Endwert der Beschichtung (maximale Beschichtung) nach vier Tagen angezeigt. Um das Potential möglichst rückwirkungsfrei zu messen, wurde dazu ein Elektrometerverstärker verwendet (Eingangsstrom < 50 mA), als Referenzpotential wurde ein Silberdraht verwendet. Das Anfangspotential betrug 100 mV und erreichte nach der oben angegebenen Zeit praktisch einen Nullwert. Die Potential-

änderung während des Abscheidevorgangs wurde mit Hilfe eines Schreibers graphisch aufgezeichnet.

Durch eine tropfenweise Zugabe von konzentrierter Säure

5 kann eine nahezu quantitative Ausnutzung des komplexierten Metalls für die Abscheidung aus den als "erschöpft" erscheinenden Beschichtungsbädern erreicht werden. Eine zu große Menge an Säure wird dabei durch eine sofortige Fällung des noch in Lösung befindlichen Metalls als Halogenid, im Fall des Goldes als Metall, erkannt.

10

Aus den erschöpften Lösungen kann das Metall durch Verdünnen mit Wasser als Halogenid bzw. das Gold durch Zugabe einer wäßrigen Eisen(II)-salzlösung als Metall, ausgefällt und einem Recycling-Prozeß zugeführt werden. Dadurch ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Umweltbelastung gering zu halten.

15

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit ein Verfahren bereit gestellt, mit dem auf sehr einfache und rasche Weise die Herstellung gut haftender und korrosionsbeständiger Überzüge (z. B. Hauchvergoldung) mit bei stromlosen Verfahren bisher nicht erreichten Schichtstärken möglich ist. Das Verfahren kann ohne großen mechanischen Aufwand 25 und bei Raumtemperatur, also ohne großen Aufwand an Energie, durchgeführt werden. Durch das Arbeiten bei Raumtemperatur ist es außerdem auch möglich, Gegenstände zu beschichten, bei denen eine galvanische Abscheidung oder stromlose Beschichtung mit herkömmlichen Bädern aufgrund 30 ihrer Temperaturempfindlichkeit nicht möglich war. Durch einfaches Recycling (Abscheidung der Metalle aus den "erschöpften" Beschichtungsbädern, Destillation der Lösungsmittel) ist die Umweltbelastung sehr gering. Insbesondere werden durch die cyanidfreien Beschichtungsbäder auch die 35 bei den cyanidhaltigen bekannten Beschichtungsbädern auf-

tretenden Probleme bei der Handhabung und Abfallbeseitigung vermieden. Durch die Verwendung ungiftiger und schwer flüchtiger Stoffe wird auch ein gefahrloses Inkontaktbringen der zu überziehenden Gegenstände durch einfaches Aufbringen 5 (Bepinseln) möglich.

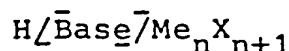
Schließlich ist es aufgrund der aufgezeigten großen Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung der Beschichtungsbäder möglich, Beschichtungsbäder unterschiedlicher Reaktivität und Selektivität zu erhalten, wodurch sich die Geschwindigkeit der Abscheidung, die Schichtdicke, die Selektivität für verschiedene Metallsubstrate usw. regulieren lassen. Auf diese Weise ergibt sich z. B. auch die Möglichkeit, Werkstücke, die aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt sind und die nicht zerlegt werden sollen oder können, spezifisch zu beschichten. 10 15

Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch Beschichtungsbäder zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf entsprechend unedleren Metallen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Metallkomplex enthalten, der durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhältlich sind. 20 25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenes mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhältlichen Edelmetallkomplexe. 30

Massenspektroskopische und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen ergaben für Komplexe aus N,N-Dimethylformamid oder N,N-Diäthylacetamid als Base, Silberjodid und Jodwasserstoffsäure die Struktur $H/\bar{N},N\text{-Dimethylformamid}/\bar{Ag}_2\bar{J}_3$ 35

und $\text{H}_2\text{N},\text{N}$ -Diäthylacetamid Ag_5J_6 . Für die erfindungsgemäßen Komplexe wird deshalb die allgemeine Formel



5

angenommen (n ist ganze Zahl, X ist Halogen). Die Kettenlänge des Anions wird dabei vermutlich durch die Art der Base bestimmt.

10 Nachfolgend werden für einige erfindungsgemäße Edelmetallkomplexe, die durch Verdünnen der Reaktionsmischung mit Aceton in kristallisierter Form erhalten wurden, die Schmelzpunkte (in $^{\circ}\text{C}$, unter Zersetzung) aufgeführt.

15	Komplexbildende Komponenten	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
	AgJ/HJ/DMF	223 bis 225
	AgJ/HBr/DMF	215 bis 216
	AgJ/HCl/DMF	119 bis 121
	AgBr/HJ/DMF	220 bis 222
20	AgJ/HJ/MMF	144 bis 146
	AgJ/HBr/MMF	103 bis 105
	AgBr/HJ/MMF	105 bis 107
	AgJ/HJ/N-Methyl-2-pyrrolidinon	186 bis 188
	AgJ/HJ/N,N-Diäthylacetamid	146 bis 148
25	AgJ/HJ/Tetramethylharnstoff	154 bis 156

DMF = N,N-Dimethylformamid

MMF = N-Methylformamid

30 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie darauf zu beschränken.

B e i s p i e l 1

a) Herstellung eines Kupfer-Beschichtungsbads

5 Man vermischt 20 ml N,N-Dimethylformamid mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (12n, spezifisches Gewicht 1,19) und trägt in diese Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur 0,98 g feinpulverisiertes Kupfer(I)-chlorid ein. Nach dessen vollständiger Lösung verdünnt man mit 10 ml Aceton.

10

b) Beschichtung

In die unter a) dargestellte Lösung taucht man den zu verkupfernden trockenen Eisengegenstand, welcher von Oxid und sonstigen Verunreinigungen befreit wurde, bei Raumtemperatur während 2 Minuten ein, entnimmt ihn aus der Lösung und poliert mit einem Tuch. Die Schichtdicke des Kupferbelags beträgt 0,2 μ m. Um größere Schichtdicken zu erzielen, kann der Eisengegenstand beliebig oft und lange (bis zu mehreren 20 Stunden) eingetaucht, entnommen und poliert werden. Auf diese Weise ist es möglich, den entstehenden Belag dauernd in seinem Wachstum zu kontrollieren.

B e i s p i e l 2

25

a) Herstellung eines Silber-Beschichtungsbads

Man vermischt 20 ml N,N-Dimethylformamid mit 0,4 ml konzentrierter Salzsäure (12n, spezifisches Gewicht 1,19) und trägt in diese Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren 30 0,94 g feinpulverisiertes Silber(I)-jodid ein. Nach dessen vollständiger Lösung verdünnt man mit 5 ml Aceton.

b) Beschichtung

In die unter a) dargestellte Lösung taucht man bei Raumtemperatur den zu versilbernden trockenen Kupfergegenstand, welcher von Oxid und sonstigen Verunreinigungen befreit wurde, 10 Minuten ein, entnimmt ihn aus der Lösung und poliert mit einem Tuch. Die Dicke der Silberauflage beträgt etwa 1 μm . Um größere Schichtdicken zu erreichen, kann wie in Beispiel 1 b) beschrieben verfahren werden.

10

Beispiel 3

a) Herstellung eines Gold-Beschichtungsbäds

15 Man vermischt 30 ml N,N-Dimethylformamid mit 0,3 ml konzentrierter Salzsäure (12n, spezifisches Gewicht 1,19) und trägt in diese Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren 0,3 g Gold(I)-jodid in feinpulverisierter Form ein. Nach vollständiger Lösung wird mit 10 ml Aceton verdünnt.

20

b) Beschichtung

In die unter a) dargestellte Lösung taucht man bei Raumtemperatur den zu vergoldenden trockenen Kupfer- oder Silbergegenstand, welcher von Oxid und sonstigen Verunreinigungen befreit wurde, eine Stunde ein, entnimmt ihn anschließend aus der Lösung und poliert mit einem Tuch. Die Dicke der Goldauflage beträgt etwa 0,5 μm . Die Beschichtung kann jederzeit innerhalb dieser einen Stunde unterbrochen werden, um so den Beschichtungsvorgang zu kontrollieren und zu beobachten (eventuell zu vermessen). Für eine Weiterbeschichtung kann wie in Beispiel 1 b) beschrieben verfahren werden.

35 Die Beschichtungsbäder können so lange verwendet werden,

bis sie erschöpft sind, wobei zu beachten ist, daß die Beschichtungsgeschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration des noch in der Lösung vorhandenen Metallkomplexes ist.

5

Nach Beendigung des Beschichtungsvorgangs kann der veredelte Gegenstand, um Spuren des Beschichtungsbads zu entfernen, z. B. mit Aceton, Äthanol, Methanol, Putzbenzin oder Wasser gespült werden.

Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetall-
schichten auf Oberflächen von unedlen Metallen

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetall-
schichten auf entsprechend unedleren Metallen durch Inkon-
taktbringen des zu beschichtenden Gegenstands mit einem
Beschichtungsbad, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man ein Beschichtungsbad verwendet,
das einen Metallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines
10 einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur
Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer
Halogenwasserstoffsäure erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Edelmetall Kupfer, Sil-
ber oder Gold ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine solche ist, die durch die verwendete Halogenwasserstoffsäure protoniert werden kann.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine basische Stickstoffverbindung ist.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man als Halogenwasserstoffsäure Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure verwendet.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Molverhältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoffsäure 1 bis 40/1/1 beträgt.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasserstoffsäure in einem aprotischen organischen Lösungsmittel 25 durchführt.

30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasserstoffsäure bei Raumtemperatur durchführt.

35

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasserstoffsäure erhaltene Reaktionslösung direkt als

Beschichtungsbad verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, da -
durch gekennzeichnet, daß man zu der
5 durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogen-
wasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung etwa die drei-
fache Menge der zur Umsetzung verwendeten Halogenwasser-
stoffsäure zusetzt und die so erhaltene Lösung als Be-
schichtungsbad verwendet.'

10

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, da -
durch gekennzeichnet, daß man aus der
durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogen-
wasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung den Edelmetall-
15 komplex ausfällt, den ausgefällten Edelmetallkomplex in ei-
nem geeigneten Lösungsmittel auflöst und diese Lösung als
Beschichtungsbad verwendet.

20

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, da -
durch gekennzeichnet, daß man den zu
beschichtenden Gegenstand in das Beschichtungsbad ein-
taucht.

25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, da -
durch gekennzeichnet, daß man das Be-
schichtungsbad auf den zu beschichtenden Gegenstand auf-
bringt.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, da -
durch gekennzeichnet, daß man die Ab-
scheidung bei Raumtemperatur durchführt.

35

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, da -
durch gekennzeichnet, daß man Edelme-
tallschichten mit Schichtstärken von 0,01 bis 4 μm her-
stellt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man es mit einem galvanischen Abscheidungsverfahren kombiniert.

5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Kupfer auf Zink, Eisen oder Blei abscheidet.

10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Silber auf Zink, Eisen, Nickel, Zinn, Blei oder Kupfer abscheidet.

15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Gold auf Zinn, Zink, Blei, Eisen, Platin, Nickel, Kupfer, Silber oder deren Legierungen abscheidet.

20. Das in den Beispielen beschriebene Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallen.

20 21. Beschichtungsbad zur stromlosen Abscheidung von Edelmetallschichten auf entsprechend unedleren Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Edelmetallkomplex enthält, der durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure erhältlich ist.

25 22. Beschichtungsbad nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall Kupfer, Silber oder Gold ist.

30 23. Beschichtungsbad nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine solche ist, die durch die verwendete Halogenwasserstoffsäure protoniert werden kann.

24. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine basische Stickstoffverbindung ist.

5

25. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenwasserstoffsäure Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff verwendet.

10

26. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoffsäure 1 bis 40/1/1 beträgt.

15

27. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung besteht.

20

28. Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der durch Umsetzung von Base, Edelmetallhalogenid und Halogenwasserstoffsäure erhaltenen Reaktionslösung, zu der 25 etwa die dreifache Menge der zur Umsetzung verwendeten Halogenwasserstoffsäure zugefügt ist, besteht.

29. Die in den Beispielen beschriebenen Beschichtungsbäder.

30

30. Edelmetallkomplexe, erhältlich durch Umsetzung eines einwertigen Edelmetallhalogenids mit einer Base, die zur Komplexbildung mit dem Edelmetall befähigt ist, und einer Halogenwasserstoffsäure, und nachfolgende Ausfällung 35 aus dem Reaktionsgemisch.

31. Edelmetallkomplexe nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall Kupfer, Silber oder Gold ist.
- 5 32. Edelmetallkomplexe nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Komplexbildung befähige Base eine solche ist, die durch die verwendete Halogenwasserstoffsäure protoniert werden kann.
- 10 33. Edelmetallkomplexe nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Komplexbildung befähigte Base eine basische Stickstoffverbindung ist.
- 15 34. Edelmetallkomplexe nach einem der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenwasserstoffsäure Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff verwendet.
- 20 35. Edelmetallkomplexe nach einem der Ansprüche 30 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Base/Edelmetallhalogenid/Halogenwasserstoffsäure 1 bis 80/1/5 beträgt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ?)						
X	US-A-3 294 578 (POPECK) * Spalte 1, Zeilen 9-17 *	1-35 -----	C 23 C 3/00						
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. ?)									
C 23 C									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort DEN HAAG</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche 02-03-1983</td> <td style="width: 34%;">Prüfer NGUYEN THE NGHIEP</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> </td> </tr> </table>				Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 02-03-1983	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP	<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 02-03-1983	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP							
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>									